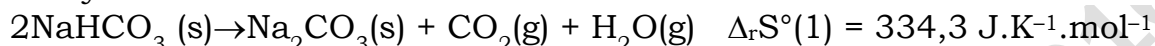


Filière SPMC – S1  
TD de Thermochimie - Série 3

Exercice 1

**1-** On donne les valeurs de l'entropie standard de réaction à 298 K pour les systèmes suivants:

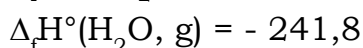


Quelle justification physique peut-on donner aux différences entre les valeurs des  $\Delta_r S^\circ$  associées à ces réactions ?

**2-** Ces réactions sont-elles spontanées à 298 K et à  $P = 1 \text{ bar}$  ?

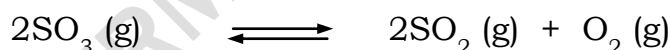
Données :

Enthalpies standard de formation à 25°C (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )



Exercice 2

On réalise, à 903 K, l'équilibre chimique ci-dessous à volume constant, en introduisant une quantité de  $\text{SO}_3$  à l'instant initial :



**1-** Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $\text{SO}_3$  à l'équilibre sachant que la pression totale et la pression partielle de  $\text{SO}_2$  sont respectivement égales à 18 et 4 atm.

**2-** Exprimer la constante d'équilibre  $K_p$  en fonction de  $\alpha$  et  $P_T$ .

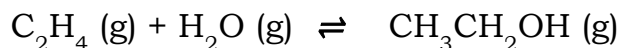
**3-** Calculer la constante d'équilibre  $K_p$  et en déduire la valeur d'enthalpie libre standard de réaction à 903 K.

**4-** Déterminer, à la même température, la valeur de la constante d'équilibre  $K_c$  relative aux concentrations molaires.

Les gaz sont supposés parfaits.

Exercice 3

L'éthanol est synthétisé, en phase gazeuse, par addition de l'eau sur l'éthène  $\text{C}_2\text{H}_4$ , en présence d'un catalyseur selon l'équilibre :



**1-** Calculer, pour cette réaction, à 25°C, les valeurs des grandeurs thermodynamiques suivantes et commenter leurs signes.

**a-** L'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_{298}$

**b-** L'entropie standard  $\Delta_r S^\circ_{298}$

**c-** L'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_{298}$

**2-** En industrie, la synthèse de l'éthanol est réalisée à une température de 300°C et sous une pression constante de 70 bar.

**a-** Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 300°C, en supposant que  $\Delta_r H^\circ_{298}$  et  $\Delta_r S^\circ_{298}$  sont indépendantes de la température.

**b-** En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K_p$  à 300°C.

**3-** On introduit, initialement, 2 moles d'eau et 2 moles d'éthène à  $T = 300^\circ\text{C}$  et à  $P = 70$  bar.

**a-** Exprimer la constante d'équilibre  $K_p$  en fonction de la pression totale et de la pression partielle de  $\text{H}_2\text{O}$  gazeux.

**b-** Calculer les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

**4-** En justifiant votre réponse, préciser le sens de déplacement de l'équilibre si :

**a-** on augmente la température à  $P$  constante.

**b-** on augmente la pression totale à température constante.

**c-** on introduit l'argon (gaz inerte) à  $T$  et  $V$  constants.

Données :

- Constante des gaz parfaits :

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, R = 0,082 \text{ L.atm. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Enthalpies standard de formation à 298K (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{g}) = -277,7; \quad \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 52,3 ;$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8$$

- Entropies absolue standard à 298 K (en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) :

$$S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 219,5 ; S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188,7 ; S^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{g}) = 282,7$$

### Exercice à faire chez soi :

On considère l'équilibre de synthèse de HI.



**1-** Peut-on prévoir l'effet de l'augmentation de la température sur le sens de l'évolution de cet équilibre sans faire de calcul ?

**2-** En partant d'un mélange équimolaire de  $\text{H}_2(\text{g})$  et de  $\text{I}_2(\text{g})$ , la valeur du coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $\text{H}_2(\text{g})$  à  $250^\circ\text{C}$  est égal à 0,60. A quelle température, la valeur de  $\alpha$  devient égal à 0.50 ?

**3-** Une variation de la pression a-t-elle une influence sur cet équilibre ?

**4-** Quel serait l'effet de l'addition d'une mole d'argon (gaz inerte) sur cet équilibre établi à  $250^\circ\text{C}$  ? Commenter.

Donnée :

L'enthalpie standard de réaction, supposée constante dans le domaine de température considéré, est :  $\Delta_r H^\circ = 51,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Les gaz sont supposés parfaits.